

SOLID POLYELECTROLYTE

Patent number: JP5120912
Publication date: 1993-05-18
Inventor: SATO YOSHIKO; others: 03
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- **international:** H01B1/06; C08K3/24; C08K5/06; C08L71/02
- **european:**
Application number: JP19910284380 19911030
Priority number(s):

Abstract of JP5120912

PURPOSE: To produce a solid polyelectrolyte having high ion conductivity at a room temperature so as to stabilize electrochemical elements for a primary battery a secondary battery, a capacitor and the like.

CONSTITUTION: A solid polyelectrolyte is composed of mixture of a high polymer, whose principal chain, having a side chain of a polyalkylene oxide structure, is a vinyl polymer, alkali metallic salt, and high boiling point liquid. Stable construction is caused by using polyethylene oxide dimethylether, and the like, which alkali metal is dissolved in, and hardly vaporizes at an operation temperature. It is also possible to obtain the solid polyelectrolyte, having high dissociation ability of the alkali metallic salt, and high ion conductivity.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

Applicant: Kunio Maruyama, et al
U.S. Serial No.: Not Yet Known
Filed: April 14, 2004
TITLE: POLYMER GEL ELECTROLYTE
COMPOSITION AND METHOD...
Exhibit 5

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-120912

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/06	A	7244-5G		
C 0 8 K 3/24				
5/06				
C 0 8 L 71/02	L Q D	9167-4 J		
	L Q E	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-284380	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22)出願日	平成3年(1991)10月30日	(72)発明者	佐藤 佳子 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	上町 裕史 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72)発明者	外邨 正 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小鍛冶 明 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子固体電解質

(57)【要約】

【目的】 本発明は、室温で高いイオン伝導度を有する高分子固体電解質を作成し、一次電池、二次電池、コンデンサーなどの電気化学素子を安定化を図ることを目的とする。

【構成】 ポリアルキレンオキサイド構造の側鎖をもった主鎖がビニルポリマーである高分子とアルカリ金属塩と高沸点液体との混合系の構成からなる高分子固体電解質である。高沸点液体としてポリエチレンオキサイドジメチルエーテルなどの、アルカリ金属塩が溶解し、作動温度では気化し難いものを用いることによって安定な構成となる。また、アルカリ金属塩の解離性が高く、高いイオン電導度を有する高分子固体電解質が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】側鎖を有する高分子 (1) と、高沸点液体 (2) とアルカリ金属塩 (3) とを混合したことを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項 2】主鎖の構造がビニル化合物の重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子固体電解質。

【請求項 3】側鎖の構造がポリアルキレンオキサイド構造であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子固体電解質。

【請求項 4】高分子 (1) の側鎖のアルキレンオキサイド骨格がエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドのホモポリマーおよび両者のコポリマーで末端がメトキシ化されていることを特徴とする請求項 1 記載の高分子固体電解質。

【請求項 5】高沸点液体 (2) が、ポリエチレンオキサイドジメチルエーテルまたはポリプロピレンオキサイドのジメチルエーテルであり、オキシエチレンまたはオキシプロピレンからなる繰り返しユニット数が 4 から 15 であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子固体電解質。

【請求項 6】高沸点液体 (2) が、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダムコポリマーのジメチルエーテルであり、オキシエチレンまたはオキシプロピレンからなる繰り返しユニット数が 4 から 15 であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高分子固体電解質に関するもので、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子用電解質として利用できるものである。

【0002】

【従来の技術】従来、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の電解質としては液体が用いられてきた。

【0003】しかしながら、液体の電解質は漏液が発生し、長期間の信頼性に欠ける欠点を有している。

【0004】一方、固体電解質はこの様な欠点はなく、前述の種々の電気化学素子に使用すると、素子の製造の簡略化を図れると同時に、素子自身の小型・軽量化を図れ、さらに耐漏液性で信頼性の高い素子を提供できることが可能となる。このため、固体電解質に対する研究開発が活発に行われている。

【0005】従来より、研究開発が行われている固体電解質としては無機系材料、複合系材料および有機系材料の三つに大別できる。無機系材料としては、ヨウ化銀、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 β -アルミナ、 RbAgI_3 、リンタングステン酸などが知られている。しかし、無機系材料は任意の形状に製膜したり成形することが困難な場合が多い。さらに、原料が高価である。十分なイオン伝導

性を得るためには、室温より高い温度が必要となるものが多い。このような欠点は、実用上の問題となる。

【0006】この無機系材料の製膜上の欠点をなくするため、樹脂との複合化する方法が提案されている（特開昭 63-78405 号公報など）。この方法も、無機材料相互の界面が外部ストレスに起因する剥離からイオン伝導性の不安定要因を有する。

【0007】上記の欠点を改良する材料として有機系材料が注目され研究されている。有機系材料としては、マトリックスとなる高分子とキャリアとなる電解質塩とから構成される。それらの系はポリエチレンオキサイド (PEO) とアルカリ金属塩が結晶性の錯体を形成して、高いイオン伝導性を示すことが報告されて以来、PEO、プロピレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエピクロロヒドリン、ポリホスファゼンなどの高分子固体電解質の研究が活発に行われてきた。この様な有機系材料の高分子固体電解質は無機系材料に比較して、軽量で柔軟性、高エネルギー密度を有し、材料自体フィルム加工性を有している。このような優れた特性を維持しつつ、高いイオン伝導性を有する高分子固体電解質を得るため研究が活発に行われている。

【0008】従来提案されている内容としては、前述の直鎖状の高分子を固体電解質として使う方法がある。この方法は、マトリックス高分子中へ解離したイオンはポリマー中の酸素 ($-\text{O}-$) と会合体を作って溶媒和し、電界を印加することにより、イオンは会合と解離を繰り返しながら拡散輸送する現象を利用したものである。この時、イオンは高分子の熱運動による高分子鎖の局所的な配置を変化させ輸送される。従って、高分子はガラス転移温度の低いものを選択すればよい。しかしながら、これらの直鎖状高分子は室温付近が結晶化点であり、イオン伝導性が低下する原因となっている。

【0009】高分子固体電解質において、室温で高いイオン伝導性を実現するためには、アモルファス領域を存在させることが必要となる。この方法として、ポリオキシアルキレングリセリンをアルキレンジイソシアネートで架橋する方法（特開昭 63-55811 号公報）やトリレンジイソシアネートで架橋する方法が提案されている。

【0010】また、両末端に反応性二重結合を持ったポリオキシアルキレンと片末端に二重結合を持ったポリ（メトキシオキシアルキレン）の共重合による架橋樹脂を用いることも提案されている。

【0011】さらに、二官能性高分子と単官能性の高分子の反応によるネットワーク中にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スルホラン、 γ -ブチロラクトンなどの単独または混合溶媒を混合してアルカリ金属塩の解離とイオンの移動を促進した系も提案されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような反応性二重結合を持った化合物の共重合体においては、架橋点や重合した主鎖の構造によってオキシアルキレン鎖の運動の制限が起こるため高いイオン伝導性が得ることができず、また機械的強度が得られにくいという欠点があった。

【0013】また、架橋方法として使用されるイソシアネートは反応性が高く、水分の管理や使用するイソシアネート自身の活性度の管理などを材料調合時に行なわなければ、再現性のある架橋状態を実現することは困難である。さらに、ウレタン架橋体を電池に使用した場合、ウレタン結合中の活性水素が電気化学反応により分解、切断を起こし高分子固体電解質が安定性にかけるという課題があった。

【0014】さらに溶媒を混合した系では、溶媒がマトリックス中から抜け出してくることによって電解質としての性質が変化するという課題があった。

【0015】本発明の目的は上記欠点を解消し、製造時に取扱いが容易で、室温で高いイオン伝導性を有し、かつ安定な高分子固体電解質を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため本発明は、ビニルポリマーの主鎖とポリ（アルキレンオキサイド）構造からなる側鎖をもった高分子に、アルカリ金属塩を溶解した高沸点溶媒が保持される構成を有する。ポリオキシアルキレン部分は、オキシエチレン、またはオキシプロピレンのホモポリマー、または両者のランダムコポリマーとし、オキシアルキレン部分の結晶化を抑えている。

【0017】また、混合する高沸点溶媒としては、ポリエチレンオキサイドジメチルエーテル、ポリプロピレンオキサイドジメチルエーテル、またはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダムコポリマーのジメチルエーテルであり、オキシアルキレンからなる繰り返しユニット数が4から15であるものの中から少なくとも1種類が選ばれ、ネットワーク構造を有する高分子量化合物中に保持される。

【0018】

【作用】ビニルポリマーを主鎖として機械的強度を確保し、側鎖のポリ（オキシアルキレン）構造によってアルカリ金属塩を溶解した高沸点溶媒と親和性をもたせて溶媒が保持させることが可能である。また、側鎖のポリ（オキシアルキレン）鎖がセグメント運動可能な構造であるためにイオン伝導を助ける。さらに、高沸点溶媒は、高分子鎖とミクロ相分離構造をとって相溶し、溶媒部分の連続相が形成されることによりイオンの移動の導路が十分確保できる。

【0019】さらに、高分子のポリオキシアルキレン部分、および、高沸点溶媒として混合するポリアルキレン

オキサイドジメチルエーテルをそれぞれオキシエチレン、またはオキシプロピレンのホモポリマー、または両者のランダムコポリマーとすることで、低温での結晶化を抑え、イオン伝導性の向上が可能である。

【0020】

【実施例】以下、具体例について、詳細に述べる。

【0021】（実施例1）スチレンとヒドロキシスチレンのブロック共重合体の水酸基にポリエチレンオキサイドを添加した構造を有するグラフトコポリマー（Mw：30万）10gとトリフルオロメタンスルホン酸リチウム2gを溶解したジオキサン、エタノール混合溶液を調整し、さらに分子量200のポリエチレンオキサイドジメチルエーテル20gを混合した。Ti箔上にキャストし、80℃の真空乾燥器で8時間かけて溶媒を除去した。このようにして厚さ100μmの固体状の膜を作成した。操作は、アルゴン気流中で行ない、酸素及び水分の影響を抑えた。

【0022】このようにして得られた膜（厚さ：100μm）の電導度をTiを電極として測定し、25℃において 1.5×10^{-3} S/cmという電導度を得た。さらに-20℃において 2×10^{-4} S/cmという値を得た。この膜の機械的強度は、引っ張り強度20kg/cm²を示した。

【0023】また、60℃の恒温槽で20時間保存した後の重量の減少は認められず、25℃における電導度も変化しなかった。

【0024】（実施例2）スチレンとビニルアルコールのブロック共重合体の水酸基にエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム共重合体を添加した構造を有するグラフトコポリマー（Mw：20万）10gとトリフルオロメタンスルホン酸リチウム2gを溶解したジオキサン、エタノール混合溶液を調整し、さらに分子量230のエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのランダム共重合体のジメチルエーテル20gを混合した。Ti箔上にキャストし、80℃の真空乾燥器で8時間かけて溶媒を除去した。このようにして厚さ150μmの固体状の膜を作成した。操作は、アルゴン気流中で行ない、酸素及び水分の影響を抑えた。

【0025】このようにして得られた膜（厚さ：150μm）の電導度をTiを電極として測定し、25℃において 1×10^{-3} S/cmという電導度を得た。さらに-20℃において 1×10^{-4} S/cmという値を得た。この膜の機械的強度は、引っ張り強度で30kg/cm²を示した。

【0026】また、60℃の恒温槽で20時間保存した後の重量の減少は認められず、25℃における電導度も変化しなかった。

【0027】

【比較例】10gのポリ（オキシエチレン）ジメタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：9、分子

量：536、新中村化学工業）と30gのポリ（メトキシオキシエチレン）メタクリル酸エステル（オキシエチレンユニット数：9、分子量：468、新中村化学工業）と2gのトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを溶解した分子量200のポリエチレンオキサイドジメチルエーテル20gを混合し、光増感剤であるベンジルジメチルケタールを0.2g加えて溶解し、チタン箔上に直径20mmの円あたり0.2gを流し込んで、紫外線を照射して重合反応を行った。操作は、不活性ガスであるアルゴン気流中で行い酸素及び水分の影響を抑えた。

【0028】このようにして得られた膜（厚さ：200 μm ）の電導度をTiを電極として測定し、25℃において $1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ という電導度を得た。さらに-20℃において $6 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ という値を得た。この膜の機

械的強度は、引っ張り強度で 15kg cm^{-2} を示した。

【0029】また、60℃の恒温槽で20時間保存した後に10%の重量の減少があった。25℃における電導度が $8 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ となった。

【0030】

【発明の効果】以上のようにオキシアルキレン構造を持った側鎖を有する高分子にアルカリ金属塩を混合した高沸点溶媒を保持させることによって、イオンの解離性、移動度が向上し、飛躍的に高いイオン伝導度を有する高分子固体電解質を作成することができる。したがって、一次電池、二次電池、コンデンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の高分子固体電解質に適するものである。

10

フロントページの続き

(72)発明者 竹山 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内